

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-181925

(43)Date of publication of application : 03.07.2001

(51)Int. Cl.

D01F 6/18
D01F 6/54
// D01F 9/22

(21)Application number : 11-364025

(71)Applicant : TORAY IND INC

(22)Date of filing : 22.12.1999

(72)Inventor : YAMANAKA SHUICHI
KURODA AKITERU
TOBA SUNAO

(54) PRECURSOR FIBER BUNDLE FOR CARBON FIBER AND METHOD FOR PRODUCING THE SAME AND METHOD FOR PRODUCING CARBON FIBER

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a precursor fiber bundle which is used for carbon fibers and has excellent stability in a fire resistance-imparting step to supply the carbon fibers having an excellent strength and an excellent elastic modulus, in a process for producing the carbon fibers for a large tow.

SOLUTION: This precursor bundle for carbon fibers is characterized by having a tensile strength of 0.09 to 0.27 CN/dtex and an elongation of 50 to 100% after dissolving an acrylonitrile-based polymer comprising at least 94.2 mol.% of acrylonitrile and 2 to 5 mol.% of a monoethylenic vinylic monomer, 0.05 to 0.4 mol.% of a sulfonic group-containing vinylic monomer and 0.3 to 0.8 mol.% of one or more unsaturated monomers selected from the group consisting of itaconic acid and acrylic acid which can be copolymerized with the acrylonitrile, in an organic solvent or an inorganic solvent, wet-spinning the polymer solution, drawing the spun fibers in a drawing ratio of 4 to 6 times, and then subjecting the obtained fiber bundle to a dry heat treatment at 170 to 220° C for ≤20 min.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination]

[Date of sending the examiner's decision
of rejection][Kind of final disposal of application
other than the examiner's decision of
rejection or application converted
registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's
decision of rejection][Date of requesting appeal against
examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-181925

(P2001-181925A)

(43) 公開日 平成13年7月3日 (2001.7.3)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード(参考)
D 0 1 F 6/18		D 0 1 F 6/18	E 4 L 0 3 5
6/54		6/54	Z 4 L 0 3 7
// D 0 1 F 9/22		9/22	

審査請求 未請求 請求項の数 5 O L (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平11-364025

(22) 出願日 平成11年12月22日 (1999. 12. 22)

(71) 出願人 000003159

東レ株式会社

東京都中央区日本橋室町2丁目2番1号

(72) 発明者 山中 秀一

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 黒田 明輝

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内

(72) 発明者 鳥羽 直

愛媛県伊予郡松前町大字筒井1515 東レ株式会社愛媛工場内

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 炭素繊維用前駆体繊維束およびその製造方法および炭素繊維の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ラージトウ用炭素繊維製造工程において、強度、弾性率に優れた炭素繊維を供給するため、耐炎化工程で安定性に優れた炭素繊維用前駆体繊維束を提供すること。

【解決手段】 少なくとも94.2モル%以上のアクリルニトリルと、該アクリルニトリルと共重合性を有するモノエチレン性ビニル系モノマを2～5モル%、スルホン酸基含有ビニル系モノマを0.05～0.4モル%およびイタコン酸、アクリル酸からなる群から選ばれる1種類以上の不飽和単量体を0.3～0.8モル%含むアクリルニトリル系重合体を有機溶媒、もしくは無機溶媒に溶解して湿式紡糸し、延伸倍率4～6倍で延伸された繊維よりなる繊維束に170℃以上220℃以下の乾熱温度で20分以下の乾熱処理をした後の引っ張り強度が0.09CN/dtex以上0.27CN/dtex以下であり、かつ伸度が50%以上100%以下の炭素繊維用前駆体繊維束。

【特許請求の範囲】

【請求項1】少なくとも94、2モル%以上のアクリルニトリルと、該アクリルニトリルと共重合性を有するモノエチレン性ビニル系モノマを2～5モル%、スルホン酸基含有ビニル系モノマを0.05～0.4モル%およびイタコン酸、アクリル酸からなる群から選ばれる1種類以上の不飽和単量体を0.3～0.8モル%含むアクリルニトリル系重合体を有機溶媒、もしくは無機溶媒に溶解して湿式紡糸し、延伸倍率4～6倍で延伸された繊維よりなる繊維束に170℃以上220℃以下の乾熱温度で20分以下の乾熱処理をした後の引っ張り強度が0.09CN/dtex以上0.27CN/dtex以下であり、かつ伸度が50%以上100%以下であることを特徴とする炭素繊維用前駆体繊維束。

【請求項2】210℃の乾熱温度で20分以下の乾熱処理をした後の引っ張り強度が0.09CN/dtex以上0.27CN/dtex以下であり、かつ伸度が50%以上100%以下であることを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維用前駆体繊維束。

【請求項3】200℃、20分での乾熱処理において、Hunter色差の ΔL 値が次の値を有することを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維用前駆体繊維束。
 $-60 \leq \Delta L \leq -30$ ………(1)

【請求項4】少なくとも94、2モル%以上のアクリルニトリルと、該アクリルニトリルと共重合性を有するモノエチレン性ビニル系モノマを2～5モル%、スルホン酸基含有ビニル系モノマを0.05～0.4モル%およびイタコン酸、アクリル酸からなる群から選ばれる1種類以上の不飽和単量体を0.3～0.8モル%含むアクリルニトリル系重合体を有機溶媒、もしくは無機溶媒に溶解して湿式紡糸し、延伸倍率4～6倍で延伸後、最大引き取り速度になるトウの速度を発生する工程以降で、前記トウの速度が最小となる工程が製品を採取する工程であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の炭素繊維用前駆体繊維束の製造方法。

【請求項5】請求項1～3のいずれかに記載の炭素繊維用前駆体繊維束を、耐炎化工程、炭化工程に供することを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】本発明は、炭素繊維用前駆体繊維束およびその製造方法および炭素繊維の製造方法に関する。

【0002】

【従来の技術】近年、炭素繊維は自動車、土木・建築、エネルギー、コンパウンド等、一般産業分野に進出し、より安価で高強度・高弾性率、より生産性に優れた、多糸条の炭素繊維製造用の原糸が開発されてきた。

【0003】これらの多糸状の炭素繊維製造用の原糸束(前駆体繊維束)は炭素繊維の製造において、ドラム、

ポビン、または衣料用に施されている捲縮を付与しベール状で梱包され、その状態で、そのまま炭素繊維製造工程に供給される。供給された該原糸は、200℃～350℃の酸化性雰囲気中で加熱する耐炎化処理に供され、耐炎化工程では酸化と環化を伴う処理であり発熱を伴うため、繊維内部への蓄熱が生じる。またこの初期段階にいかん、ポリマーを配向させながら酸化と環化をすすめるかが炭素繊維としての引っ張り強度を上げるポイントである。しかしながら、耐炎化工程で過剰に延伸すると単糸切れを誘発し生産性を大きく損なうものであり、高付加価値の製品が得られても非常にコスト高になるという問題があった。

【0004】そのため、炭素繊維としての基本物性、また焼成工程での工程安定性は従来のフィラメント焼成と比較すると安定したものとはいえなかった。

【0005】従来の炭素繊維用前駆体は配向を高めるため、前駆体を得るまでの工程で最大限に延伸し、高配向の繊維束を焼成工程に供していた。しかしながら、捲縮を付与した、ラージトウ用の炭素繊維前駆体繊維束についてその方法を適用すると、捲縮による座屈作用によって、配向部分に損傷が起こり、焼成工程でのプロセス性や最終的に得られた炭素繊維の物性の低下を招くという問題があった。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】本発明の目的は、上記問題を解決すべく、ラージトウ用炭素繊維製造工程において、強度、弾性率に優れた炭素繊維を供給するため、耐炎化工程での工程安定性に優れた炭素繊維用前駆体繊維束およびその製造方法と炭素繊維の製造方法を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明は、次の構成を有する。すなわち、少なくとも94、2モル%以上のアクリルニトリルと、該アクリルニトリルと共重合性を有するモノエチレン性ビニル系モノマを2～5モル%、スルホン酸基含有ビニル系モノマを0.05～0.4モル%およびイタコン酸、アクリル酸からなる群から選ばれる1種類以上の不飽和単量体を0.3～0.8モル%含むアクリルニトリル系重合体を有機溶媒、もしくは無機溶媒に溶解して湿式紡糸し、延伸倍率4～6倍で延伸された繊維よりなる繊維束に170℃以上220℃以下の乾熱温度で20分以下の乾熱処理をした後の引っ張り強度が0.09CN/dtex以上0.27CN/dtex以下であり、かつ伸度が50%以上100%以下の炭素繊維用前駆体繊維束である。

【0008】

【発明の実施の形態】本発明の炭素繊維用前駆体繊維束は、少なくとも94、2モル%以上のアクリルニトリルと、該アクリルニトリルと共重合性を有するモノエチレン性ビニル系モノマ2～5モル%、スルホン酸基含有ビ

ニル系モノマを0.05~0.4モル%、およびイタコン酸、アクリル酸からなる群から選ばれる1種類以上の不飽和単量体を0.3~0.8モル%含むアクリルニトリル系重合体を湿式紡糸して得た繊維からなる。

【0009】モノエチレン性ビニル系モノマが2モル%より少ないと、捲縮付与工程での座屈による損傷が大きく耐炭化工程で満足する延伸ができず炭素繊維としての基本物性が発現しにくく、物性を発現させるために焼成工程で無理に延伸すると糸切れが多発し工程通過性が悪くなるので好ましくない。5モル%より多いと、耐炭化工程での単糸間の接着が発生し炭素繊維用としての物性が発現せず好ましくない。またスルホン酸基含有ビニル系モノマが0.05モル%より少ないと、原糸の緻密性が悪くなり炭素繊維用として物性が発現しにくく、0.4モル%を越え、耐炭化を遅らすため目的とする炭素繊維用の物性が得られないので好ましくない。また、イタコン酸、アクリル酸からなる群から選ばれる1種類以上の不飽和単量体が0.3モル%より少ないと、耐炭化反応が進みにくく目的とする炭素繊維用の物性が得られないので好ましくない。0.8モル%を越え、耐炭成工程では発熱反応による蓄熱により糸切れが発生し易くなって制御が困難となるので好ましくない。

【0010】本発明の炭素繊維用前駆体繊維束を構成するアクリルニトリル系重合体の重合方法は、懸濁重合法、乳化重合法、溶液重合法等のうちいずれを用いることができるが、その効果が有機溶媒のジメチルスルホキシド（以下、DMSOという）系湿式紡糸において特に顕著であることから、重合方法においてもDMSOを使った溶液重合法が好ましい。本発明における重合方法での重合体濃度は、紡糸原液として18~25重量%にするのが好ましい。重合体濃度が18重量%より少ないと得られる繊維が失透し光沢が失われるとともに発色性低下をきたすので好ましくない。重合体濃度が25重量%をこえると紡糸性が著しく悪化するので好ましくない。作製された紡糸原液は、湿式紡糸装置を使用して紡糸され、紡糸浴としてはジメチルスルホキシド、ジメチルホルムアミド、ジメチルアセトアミド、等の有機溶媒や、硝酸、ロダン酸ソーダ、塩化亜鉛等の溶剤を用いることができるが好ましくはジメチルスルホキシド水溶液がよい。

【0011】上記の湿式紡糸浴された繊維を、乾燥緻密化工程をへるまでの工程で水洗または延伸工程を施す順序についてはいずれでもよい。延伸工程においては4~6倍、好ましくは4.5~5倍に延伸する。延伸倍率が4倍より小さいと紡糸操作性が低下するので好ましくない。延伸倍率が6倍を越え、配向が進みすぎ、捲縮付与工程での座屈作用が大きくなりまた延伸工程で糸切れの原因となり操作性が低下するので好ましくない。

【0012】本発明の炭素繊維用前駆体繊維束は、170℃以上220℃以下の乾熱温度で20分以下の乾熱処

理をした後の引っ張り強度が0.09CN/dtex以上0.27CN/dtex以下であり、かつ伸度が50%以上100%以下を有する炭素繊維用前駆体繊維束である。伸度が50%未満であると焼成工程での発熱反応による蓄熱により糸切れが発生し易くなり制御が困難となるので好ましくない。また引っ張り強度が0.09CN/dtexより小さいと炭素繊維のストランド強度が発現しにくくなるので好ましくない。引っ張り強度が0.27CN/dtexより大きいと耐炭化工程で延伸をするときに発現張力が大きくなって延伸斑が発生し、炭素繊維としてのストランド強度が低下するので好ましくない。

【0013】本発明において、乾熱温度が170℃より低いと、耐炭化反応が進みにくくなるので好ましくない。乾熱温度が220℃より高いと耐炭化反応が急激に進行して糸切れが発生しやすくなるので好ましくない。また乾熱処理時間が20分を越え、耐炭化反応である環化が進行して延伸ができにくくなり、炭素繊維としてのストランド強度が発現しなくなるため好ましくない。

【0014】本発明の炭素繊維用前駆体繊維束においては、200℃、20分で乾熱処理後のHunter色差の ΔL 値が、 $-60 \leq \Delta L \leq -30$ であると好ましい。 ΔL が-60より低いと耐炭化工程で耐炭化反応が進みすぎ蓄熱による糸切れが発生しやすく、また、原綿としても糸がもろくなり着色してくるため好ましくない。 ΔL が-30より高いと、炭素繊維用では耐炭化反応が遅く物性を満足するものが得られないので好ましくない。

【0015】本発明において湿式紡糸された繊維を延伸後、油剤を付与し、120℃から160℃の乾熱で乾燥緻密化工程をへて捲縮を付与する。このとき、製品を採取する工程でのトウの速度は、トウの速度が最大引き取り速度になる工程以降で最も低い速度であることが望ましい。トウの速度が最大引き取り速度になる工程以降で、製品を採取する工程でのトウの速度が最も低い速度でないと、焼成工程で十分な延伸ができなく無理に延伸すると糸切れが多発し工程通過性が悪くなるので好ましくない。

【0016】このようにして得られた本発明の炭素繊維用前駆体繊維束を耐炭化工程、炭化工程に供することによって、炭素繊維に製造される。

【0017】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。

実施例1~6

アクリロニトリル（AN）／アクリル酸メチル（MEA）／メタクリルスルホン酸ナトリウム（SMAS）／イタコン酸（IA）=95.2/4.0/0.2/0.6（モル比）からなるアクリル系共重合体のジメチルスルホキシド（DMSO）溶液を、30℃、60% DMSO水溶液中に湿式紡糸し延伸、水洗、油剤付与、捲縮付

与後、単糸繊度が1.6デシテックスでフィラメント数が120000本のものを採取した。表1に詳細の製造条件と評価結果を実施例1、2、3に示す。またアクリロニトリル(AN)/アクリル酸メチル(MEA)/メタクリルスルホン酸ナトリウム(SMAS)/イタコン酸(IA)=96.40/3.00/0.15/0.45(モル比)からなるアクリル系共重合体のジメチルスルホキシド(DMSO)溶液を、30℃、60%DMSO水溶液中に湿式紡糸し延伸、水洗、油剤付与、捲縮付与後、単糸繊度が1.6デシテックスでフィラメント数が120000本のものを採取した。表1に詳細の製造条件と評価結果を実施例4、5、6に示す。

比較例1~4

アクリロニトリル(AN)/アクリル酸メチル(MEA)/メタクリルスルホン酸ナトリウム(SMAS)/イタコン酸(IA)=94.7/5/0.30/0(モル比)からなるアクリル系共重合体のジメチルスルホキシド(DMSO)溶液を、30℃、60%DMSO水溶液中に湿式紡糸し延伸、水洗、油剤付与、捲縮付与後、単糸繊度が1.6デシテックスでフィラメント数が120000本のものを採取した。表1に詳細の製造条件と評価結果を比較例1、2に示す。

【0018】また、比較例としてアクリロニトリル(AN)/アクリル酸メチル(MEA)/メタクリルスルホン酸ナトリウム(SMAS)/イタコン酸(IA)=98.88/1.0/0.02/0.1(モル比)からなるアクリル系共重合体のジメチルスルホキシド(DMSO)溶液を、30℃、60%DMSO水溶液中に湿式紡糸し延伸、水洗、油剤付与、捲縮付与後、単糸繊度が1.6デシテックスでフィラメント数が120000本のものを採取した。表1に詳細の製造条件と評価結果を比較例3、4に示す。なお、本発明における評価は以下に示す方法により行った。

(1) 高温乾熱領域での引っ張り強度、伸度の測定
アクリル繊維を110.00デシテックスに分繊しテンシロンチャック部分に試料長50mmになるよう取り付け、ロードセル5kgを用いテンシロン引き取り速度50mm/分で引き取った。このときの雰囲気温度については熱風が循環できる乾熱ボックスを取り付け試料周辺100mmの所に取り付けられた温度計が設定温度±1℃にコントロールされた状態で測定した。また、所定温度までの昇温時間は約2分であった。

(2) Hunter色差の測定

原綿を2.5g開繊し容器にいれ、スガ試験機株式会社(型式SM-3-SCH)のSMカラーコンピュータでL値を測定し、ΔLについては、200℃の熱風乾燥機20分処理後のL値をL1とし熱風乾燥処理していない原綿のL値をL2として、ΔL=L1-L2より求めた。

(3) 炭素繊維のストランド引張強度評価

空气中210~250℃で耐炎化処理をし、次いで、窒素雰囲気中1400℃まで加熱して炭素繊維を得、続いて濃度0.1モル/リットルの硫酸水溶液を電解液として、10クーロン/gで電解処理、水洗し、150℃の空气中で乾燥した炭素繊維に、JIS-R-7601に規定されている方法によって、エポキシ樹脂を含浸し、引張試験機にてストランド引張強度を測定した。

【0019】

【表1】

実施例	単糸繊度 (tex)	フィラメント数	耐炎化温度 (℃)	耐炎化時間 (分)	200℃×20分 乾熱処理後のΔL	170℃雰囲気 強度 (kg/dtex)	170℃雰囲気 伸度 (%)	最大引き取り速度 (m/分)	最小引き取り速度 (m/分)
実施例1	3.50	110	215/235/235/245	110	-40	0.106	8.3	50	42
実施例2	3.42	110	215/235/235/245	110	-39	0.110	9.0	70	58
実施例3	3.60	110	215/235/235/245	110	-42	0.124	7.0	70	63
実施例4	3.50	110	215/235/235/245	110	-46	0.132	7.0	50	44
実施例5	3.30	110	215/235/235/245	110	-42	0.135	8.0	70	60
実施例6	4.00	110	215/235/235/245	110	-45	0.139	6.0	70	65
比較例1	2.00	110	215/235/235/245	110	-11	0.072	12.0	100	72
比較例2	1.50	110	215/235/235/245	110	-17	0.078	8.2	40	50
比較例3	2.50	110	215/235/235/245	110	-25	0.141	1.2	40	37
比較例4	2.63	110	215/235/235/245	110	-27	0.153	8.0	30	28

表1

【0020】

【発明の効果】本発明によれば製造条件を最適化しつつ、その相乗効果を最大限に発揮させることにより、炭素繊維を製造する耐炎化工程において、十分な延伸を行うことができ、更には延伸時に十分な発現張力を発生する、炭素繊維用前駆体繊維束を生産性よく安定的に得ることができる。

【手続補正書】

【提出日】平成12年12月22日(2000.12.22)

【手続補正1】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】特許請求の範囲

【補正方法】変更

【補正内容】

【特許請求の範囲】

【請求項1】 少なくとも94.2モル%以上のアクリルニトリルと、該アクリルニトリルと共重合性を有するモノエチレン性ビニル系モノマを2～5モル%、スルホン酸基含有ビニル系モノマを0.05～0.4モル%およびイタコン酸、アクリル酸からなる群から選ばれる1種類以上の不飽和単量体を0.3～0.8モル%含むアクリルニトリル系重合体を有機溶媒、もしくは無機溶媒に溶解して湿式紡糸し、延伸倍率4～6倍で延伸された繊維よりなる繊維束に170℃以上220℃以下の乾熱温度で20分以下の乾熱処理をし、その際の引っ張り強度が0.09CN/dtex以上0.27CN/dtex以下であり、かつ伸度が50%以上100%以下であることを特徴とする炭素繊維用前駆体繊維束。

【請求項2】 210℃の乾熱温度で20分以下の乾熱処理をし、その際の引っ張り強度が0.09CN/dtex以上0.27CN/dtex以下であり、かつ伸度が50%以上100%以下であることを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維用前駆体繊維束。

【請求項3】 200℃、20分での乾熱処理において、Hunter色差の ΔL 値が次の値を有することを特徴とする請求項1に記載の炭素繊維用前駆体繊維束。

$-60 \leq \Delta L \leq -30 \dots (1)$

【請求項4】 少なくとも94.2モル%以上のアクリルニトリルと、該アクリルニトリルと共重合性を有するモノエチレン性ビニル系モノマを2～5モル%、スルホン酸基含有ビニル系モノマを0.05～0.4モル%およびイタコン酸、アクリル酸からなる群から選ばれる1種類以上の不飽和単量体を0.3～0.8モル%含むアクリルニトリル系重合体を有機溶媒、もしくは無機溶媒に溶解して湿式紡糸し、延伸倍率4～6倍で延伸後、最大引き取り速度になるトウの速度を発生する工程以降で、前記トウの速度が最小となる工程が製品を採取する工程であることを特徴とする請求項1～3のいずれかに記載の炭素繊維用前駆体繊維束の製造方法。

【請求項5】 請求項1～3のいずれかに記載の炭素繊維用前駆体繊維束を、耐炭化工程、炭化工程に供することを特徴とする炭素繊維の製造方法。

【手続補正2】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0007

【補正方法】変更

【補正内容】

【0007】

【課題を解決するための手段】上記の目的を達成する本発明は、次の構成を有する。すなわち、少なくとも94.2モル%以上のアクリルニトリルと、該アクリルニトリルと共重合性を有するモノエチレン性ビニル系モノマを2～5モル%、スルホン酸基含有ビニル系モノマを0.05～0.4モル%およびイタコン酸、アクリル酸からなる群から選ばれる1種類以上の不飽和単量体を0.3～0.8モル%含むアクリルニトリル系重合体を有機溶媒、もしくは無機溶媒に溶解して湿式紡糸し、延伸倍率4～6倍で延伸された繊維よりなる繊維束に170℃以上220℃以下の乾熱温度で20分以下の乾熱処理をし、その際の引っ張り強度が0.09CN/dtex以上0.27CN/dtex以下であり、かつ伸度が50%以上100%以下の炭素繊維用前駆体繊維束である。

【手続補正3】

【補正対象書類名】明細書

【補正対象項目名】0012

【補正方法】変更

【補正内容】

【0012】本発明の炭素繊維用前駆体繊維束は、170℃以上220℃以下の乾熱温度で20分以下の乾熱処理をし、その際の引っ張り強度が0.09CN/dtex以上0.27CN/dtex以下であり、かつ伸度が50%以上100%以下を有する炭素繊維用前駆体繊維束である。伸度が50%未満であると焼成工程での発熱反応による蓄熱により糸切れが発生し易くなり制御が困難となるので好ましくない。また引っ張り強度が0.09CN/dtexより小さいと炭素繊維のストランド強度が発現しにくくなるので好ましくない。引っ張り強度が0.27CN/dtexより大きいと耐炭化工程で延伸をするときに発現張力が大きくなって延伸斑が発生し、炭素繊維としてのストランド強度が低下するので好ましくない。

フロントページの続き

Fターム(参考) 4L035 BB03 BB69 BB91 EE08 EE20
FF01 LB02 MB00
4L037 CS02 CS03 FA03 FA06 PA55
PA69 PS00 PS02 PS11